

⑤1

Int. Cl. 2:

C 09 C 1/04

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 3/22

DEUTSCHES PATENTAMT



BEST AVAILABLE COPY

Behördeneigentlich

DT 25 44 218 A 1

①1

Offenlegungsschrift 25 44 218

②1

Aktenzeichen: P 25 44 218.6

②2

Anmeldetag: 3. 10. 75

④3

Offenlegungstag: 21. 4. 77

③0

Unionspriorität: . . .

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von zinkoxidhaltigen Füllstoffen

⑦1

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦2

Erfinder: Leutner, Bernd, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;
Schlimper, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 6720 Speyer;
Wurmb, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg;
Teysohn, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 25 44 218 A 1

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxid enthaltenden Füllstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wässrigen Suspension eines anorganischen Trägers, die maximal 30 Gew.% des Trägers enthält, gleichzeitig mit der wässrigen Lösung eines Zinksalzes eine wässrige Lösung einer Base zugibt mit der Maßgabe, daß in der Suspension ein pH-Wert von 10 bis 12 eingehalten wird, und anschließend die Feststoffe von der wässrigen Phase abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Träger Kieselsäure, Silikate und/oder Carbonate verwendet.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man für jedes Gramm Träger pro Liter Suspension nicht mehr als 0,003 Mol Zinksalz pro Minute zugibt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Zugabe von 90 % der insgesamt erforderlichen Menge an Zinksalzlösung den pH-Wert in der Suspension auf 9 bis 10 absenkt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in der Suspension auf 30 bis 80°C hält.

BASF Aktiengesellschaft

Kf.

709816/1083

- 2.

Unser Zeichen: O.Z. 31 596 Ki/MK

6700 Ludwigshafen, den 30.9.1975

Verfahren zur Herstellung von zinkoxidhaltigen Füllstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung zinkoxidhaltiger Füllstoffe.

Es ist bekannt, daß man Kunststoffen zur Verminderung ihrer Brennbarkeit halogenhaltige Flammschutzmittel, insbesondere organische chlorhaltige Halogenverbindungen zusetzt. Eine Verbesserung dieser Flammschutzwirkung läßt sich durch den Zusatz von synergistisch wirkenden Verbindungen erreichen. Synergistische Eigenschaften weisen gewisse Metalloxide auf, z.B. Oxide des Antimons, Eisens, Zinks oder Bleis. Die Oxide werden üblicherweise einzeln oder als Gemische mit anderen Füllstoffen, z.B. Kieselsäure, Silikate, Aluminiumoxide, Calciumcarbonat usw., zugesetzt.

Im speziellen Fall der Polyamide ist bekannt, daß Zinkoxid gute synergistische Eigenschaften aufweist.

So wird z.B. in der DT-OS 1 694 494 eine flammbeständige Nylonzusammensetzung beschrieben, bei der das Nylon ein halogenhaltiges organisches Flammschutzmittel und Zinkoxid enthält. Um die Anforderung nach der UL-Methode 94 (Unterwriter's Laboratories, Bulletin Nr. 94) zu erfüllen, sind dazu jedoch solche Mengen an Zuschlagstoffen erforderlich, daß die mechanischen Eigenschaften des Polyamides deutlich beeinträchtigt werden. Nach der DT-OS 2 141 036 kann durch den Zusatz von Salzen schwacher Säuren, wie CaCO_3 , die Gesamtmenge an Flammschutzmittel und synergistisch wirkendem Metalloxid weiter reduziert werden. Trotzdem ist die Menge an Zuschlagstoffen immer noch in einer Größenordnung, die einen deutlich negativen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Polyamidformmassen hat.

239/75

709816/1083

- 2 -

- 3 -

Es war daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung eines synergistisch wirkenden Zinkoxid enthaltenden Füllstoffes bereitzustellen, der als Zusatz zu flammfest eingestellten Kunststoffen, eine verbesserte synergistische Wirkung besitzt.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man zu einer wässrigen Suspension eines anorganischen Trägers, die maximal 30 Gew.% des Trägers enthält, gleichzeitig mit der wässrigen Lösung eines Zinksalzes eine wässrige Lösung einer Base zugibt mit der Maßgabe, daß in der Suspension ein pH-Wert von 10 bis 12 eingehalten wird, und anschließend die Feststoffe von der wässrigen Phase abtrennt.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man eine wässrige Suspension eines anorganischen Trägerwerkstoffes vor, dessen pH-Wert 10 bis 12 beträgt und läßt in diese Suspension unter Beibehaltung eines pH-Wertes innerhalb des genannten Bereiches eine wässrige Zinksalzlösung und die wässrige Lösung einer Base zufließen.

Als anorganische Trägermaterialien kommen prinzipiell alle anorganischen Substanzen in Betracht, deren Löslichkeit in Wasser innerhalb der in Betracht kommenden pH-Werte zu vernachlässigen ist, und die mit den zu verarbeitenden Kunststoffen, vorzugsweise Polyamiden, verträglich sind. Die Träger sollen zweckmäßig nicht zu hart und abrasiv sein, um bei der Verarbeitung zusammen mit den Kunststoffen die Verarbeitungsvorrichtung nicht zu schädigen. Zweckmäßig sollen sie eine Härte nach der Mohs'schen Härteskala bis 6 aufweisen.

Beispiele für Träger, die das Kriterium einer zu vernachlässigenden Wasserlöslichkeit erfüllen, sind Kieselsäure, Silikate und/oder Salze der Erdalkalien mit der Kohlensäure, insbesondere Calciumcarbonat in seinen verschiedenen Modifikationen. Mit der Nennung dieser Substanzen soll keine Einschränkung der Anwendbarkeit des Verfahrens verbunden sein, das prinzipiell für jeden beliebigen, unter den genannten Bedingungen einsetzbaren Träger gilt. Die Träger sollen zweckmäßig Korngrößen von 0,1 bis 100, µm, vorzugsweise 1 bis 20, µm, aufweisen.

709816/1083

- 3 -

- 3 -

- 4 -

Die Konzentration der Suspension an Träger beträgt 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%. Als Zinksalze können alle in Wasser löslichen Verbindungen eingesetzt werden, wie Zinkchlorid, Zinksulfat und/oder vorzugsweise Zinknitrat. Die angewandten Lösungen sind üblicherweise 1 bis 10 molar an Zinksalz. Es kann weiterhin zweckmäßig sein, dieser Lösung im Falle einer Trübung durch unlösliche Bestandteile soviel der entsprechenden Mineralsäure zuzusetzen bis klare Lösungen entstehen, z.B. im Falle einer 2,42 molaren Zinknitratlösung 20,5 cm³ einer 9 %-igen HNO₃ pro Liter Zinknitratlösung.

Als Basen werden gebräuchliche Substanzen wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Form wäßriger Lösungen eingesetzt. Bei Verwendung von Alkalilaugen, z.B. Natronlauge oder Kalilauge kommen Konzentrationen von 10 bis 50 Gew.% in Betracht.

Bei der Zugabe der Zinksalzlösung zu der alkalischen Träger-suspension wird zuerst Zinkhydroxid aufgefällt, das unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen spontan zu Zinkoxid und Wasser zerfällt, wobei das Zinkoxid im wesentlichen auf der Oberfläche des Trägers aufgefällt wird.

Um eine möglichst vollständige Auffällung zu gewährleisten, die ausschlaggebend für die Qualität des gewünschten Produktes ist, ist die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht zu hoch zu wählen. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, daß man die Zinksalzlösung mit einer Geschwindigkeit von maximal 0,003 Mol/Minute für jedes Gramm Träger pro Liter Suspension zusetzt. Gegen Ende der Auffällung ist es vorteilhaft, wenn die Basenzugabe etwas gedrosselt wird, so daß der pH-Wert auf 9 bis 10 abfällt, da dadurch die Filtrierbarkeit des Feststoffes und die Auswaschbarkeit des Nitrats deutlich verbessert wird. Im allgemeinen ist dies der Fall, wenn etwa 90 % der insgesamt erforderlichen Zinksalzlösung zugesetzt worden sind.

Es ist zweckmäßig, nach der Zugabe der gesamten Reaktionskomponenten die Mischung noch 10 bis 60 Minuten lang nachreagieren zu lassen. Anschließend werden die Feststoffe von der flüssigen Phase abgetrennt und getrocknet.

709816/1083

- 4 -

Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur (20°C) oder aber bei erhöhter Temperatur bis zum Siedepunkt der Suspension durchgeführt werden. Zweckmäßig führt man sie bei erhöhten Temperaturen von 30 bis 80°C, vorzugsweise 45 bis 55°C durch.

Das Zinksalz wird zweckmäßig in bezug auf den anorganischen Träger in solchen Mengen eingesetzt, daß der Füllstoff einen Zinkoxidgehalt von 30 bis 60 Gew.% aufweist.

Beispiel

Zu 1 l einer Suspension von Calciumcarbonat in Wasser (100 g CaCO_3 /l Suspension) werden unter Rührung 8 g Natriumhydroxid (100 %) zugegeben und das Gemisch auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur dosiert man 505 cm³ einer 2,42 m Zinknitratlösung (\approx 100 g ZnO) mit einer Geschwindigkeit von 0,6 l/h zu (entsprechend 0,00024 Mol/Min pro Gramm Träger pro Liter Suspension), bis sich ein pH-Wert von 11 bis 11,5 eingestellt hat. Nun wird solange NaOH-Lösung zugegeben, um den pH-Wert bei diesem Wert konstant zu halten bis alle Zinknitratlösung bis auf 50 cm³ verbraucht ist. Diese 50 cm³ werden dazu benützt, den pH-Wert auf 10 einzustellen. Anschließend wird das Gemisch noch 30 Minuten lang nachgerührt, abgesaugt und der Feststoff Nitrat-frei gewaschen. Nach 12-stündiger Trocknung (bei 120°C) zeigt der Feststoff folgende analytische Zusammensetzung:

CaCO_3	(%) :	50,0 \pm 2,0;
ZnO	(%) :	50,0 \pm 2,0;
Nitrat	(%) :	0,1 %;

Das so hergestellte Produkt wird in einem Zweiwellenextruder in Polycaprolactam mit einem K-Wert von 72 zusammen mit Glasfasern und weiteren Zuschlagstoffen bei Temperaturen von 270°C eingearbeitet. Die Mischung wird durch eine Düse ausgepreßt, als Strang abgezogen und granuliert. Darauf werden Prüfkörper mit den Maßen 1,5 X 13 x 130 mm gespritzt. Die Prüfung auf Flammfestigkeit erfolgt in Anlehnung an die UL-Methode 94 der Underwriter's Laboratories, wobei die senkrecht hängenden Prüfkörper 10 Sekunden lang mit einer Bunsenflamme beflammt werden. Dabei wird an jeweils 10 Prüfstäbchen die Brennzeit und das Abtropfverhalten bestimmt.

709816/1083

In analoger Weise werden Prüfkörper mit

BEST AVAILABLE COPY

a) reinem Zinkoxid

b) mechanischen Gemischen von Zinkoxid und CaCO_3

hergestellt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse bezüglich Brennzeit der verschiedenen Prüfkörper, gemessen an jeweils 10 Proben, aufgeführt.

Probe	Flammschutzmittel Gew. %	Füllstoff Gew. %	Glasfasern Gew. %	Brennzeit (sec)
I	18 (1)	12 ZnO	35	11 bis 13
II	11 (1)	7 ZnO 3 CaCO_3	35	11
III	8 (1)	8 Produkt n. Beispiel (ZnO/ CaCO_3 1 : 1)	35	11

(1) Diels-Alder-Addukt aus 2 Hexachlorcyclopentadien und
1 Cyclooctadien

Es ist eindeutig erkennbar, daß die Prüfkörper III, die den erfindungsgemäßen Füllstoff enthalten, trotz wesentlich geringeren Zinkoxidgehaltes und trotz eines reduzierten Gehaltes an organischen Flammschutzmitteln die gleichen Brennzeiten besitzen, wie Prüfkörper gemäß I und II mit bekannten Füllstoffen.

709816/1083

- 6 -

THIS PAGE BLANK (US-10)